

JPO website
Translation
attached

CLIPPEDIMAGE= JP409180757A

PAT-NO: JP409180757A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09180757 A

TITLE: HIGH-MOLECULAR SOLID ELECTROLYTE BATTERY

PUBN-DATE: July 11, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KODAMA, YASUNOBU

ODA, TAKASHI

TERASHI, KAZUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SANYO ELECTRIC CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07338570

APPL-DATE: December 26, 1995

INT-CL (IPC): H01M010/40;C08K005/15 ;C08K005/34 ;C08K005/45
;C08L101/12
;H01M004/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-molecular solid electrolyte battery, of which cycle characteristic is improved, by forming a battery of a negative electrode, a positive electrode and the high-molecular solid electrolyte, which contacts the negative electrode active material and which contains the heterocyclic compound including double-coupled element.

SOLUTION: In a high-molecular solid electrolyte battery, which is formed of a negative electrode, a positive electrode and the high-molecular electrolyte, as the high-molecular solid electrolyte, polyethylene oxide, which contains the heterocyclic compound having a double-coupled element such as thiophene at

0.05-5% by weight and which contains the organic matter plasticizer such as ethylene carbonate at need, is used. The negative electrode is desirably made of lithium or the carbonaceous material, and the high-molecular solid electrolyte contacts this negative electrode active material. The high-molecular solid electrolyte is desirable formed integrally with the negative electrode and/or the positive electrode. Affinity of the high-molecular solid electrolyte to the active material is thereby improved, and the power generating ability and the battery cycle characteristic can be improved.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-180757

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	B
C 0 8 K 5/15	KAW		C 0 8 K 5/15	KAW
	KBF		5/34	KBF
	KBW		5/45	KBW
C 0 8 L 101/12			C 0 8 L 101/12	

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-338570

(22) 出願日 平成7年(1995)12月26日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 児玉 康伸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 小田 貴史

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 寺司 和生

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

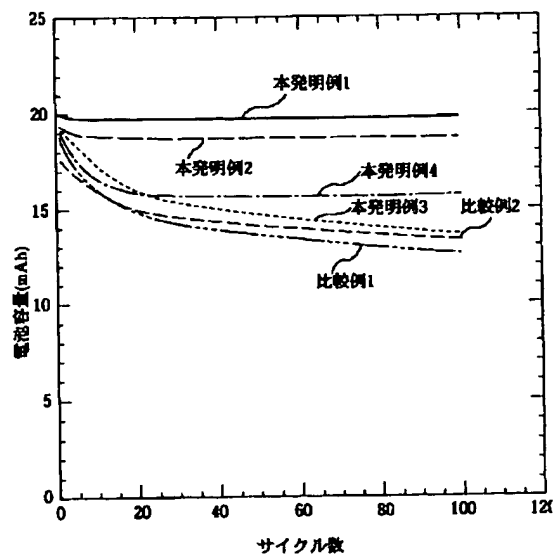
(74) 代理人 弁理士 大前 要

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 負極活物質としてリチウムまたは炭素質材料などを用いる高分子固体電解質電池において、負極活物質と高分子固体電解質の親和性を高めるとともに、活物質の作用に起因する電解質の変性乃至分解を抑制し、もって高分子固体電解質電池のサイクル寿命を向上させる。

【解決手段】 負極と、正極と、二重結合を有する複素環式化合物を含有する高分子固体電解質とを構成要素とする高分子固体電解質電池であって、前記高分子固体電解質が負極活物質と接触していることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極と、正極と、二重結合を有する複素環式化合物を含有する高分子固体電解質と、を構成要素とする高分子固体電解質電池。

【請求項2】 前記高分子固体電解質は、負極活物質と接触していることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質電池。

【請求項3】 前記高分子固体電解質は、負極および／または正極と一体化されていることを特徴とする請求項2記載の高分子固体電解質電池。

【請求項4】 前記負極は、リチウムまたは炭素質材料から構成されていることを特徴とする請求項1または請求項2または請求項3記載の高分子固体電解質電池。

【請求項5】 前記高分子固体電解質は、前記複素環式化合物を0.05重量%～5重量%含有することを特徴とする請求項4記載の高分子固体電解質電池。

【請求項6】 前記高分子固体電解質が、有機物可塑剤を含有することを特徴とする請求項5記載の高分子固体電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質電池に関し、詳しくは高分子固体電解質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】イオン導電性高分子固体電解質を用いた電池は、漏液や蒸発損失に起因する電池性能の低下や、漏液等に原因する機器の損傷の恐れがないので、有機電解液型電池に比べ信頼性、安全性に優れ、また電解質がセパレータとしての役割をも果たすので電池の一層の小型化が図れるという特徴を有している。特に、極めて卑な電位を有するリチウムまたは炭素質材料を負極活物質として用いた高分子固体電解質電池は、長期信頼性に加え高出力、高エネルギー密度の電池とできる可能性を秘めている。このため、近年の携帯電子機器の発達にともない、その駆動電源やバックアップ電源用の二次電池として有望視され、現在盛んに研究開発が行われている。

【0003】しかしながら、一般に負極活物質は反応性が高いため、電池の充放電に際して高分子固体電解質を組成している高分子化合物や有機物可塑剤と反応し、固体電解質を変質乃至分解してその機能を低下させるという問題がある。電解質機能の低下は直ちに電池性能の低下に繋がるため、従来のこの種の電池では十分なサイクル寿命が得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムまたは炭素質材料などの反応性に富む負極活物質を用いた高分子固体電解質電池において、負極活物質の高分子固体電解質に対する悪作用を抑制することにより、サイクル特性に優れた高分子固体電解質電池を提供しようとする

るものであり、特にリチウムまたは炭素質材料を負極とする高分子固体電解質電池のサイクル特性を向上させることを主な目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、負極と、正極と、二重結合を有する複素環式化合物を含有する高分子固体電解質とを構成要素とする高分子固体電解質電池であることを特徴とする。

10 【0006】請求項2記載の発明は、請求項1記載の高分子固体電解質電池において、前記高分子固体電解質が、負極活物質と接触していることを特徴とする。

【0007】請求項3記載の発明は、請求項2記載の高分子固体電解質電池において、前記高分子固体電解質が、負極および／または正極と一体化されていることを特徴とする。

20 【0008】請求項4記載の発明は、請求項1または請求項2または請求項3記載の高分子固体電解質電池において、前記負極が、リチウムまたは炭素質材料から構成されていることを特徴とする。

【0009】請求項5記載の発明は、請求項4記載の高分子固体電解質電池において、前記高分子固体電解質が、前記複素環式化合物を0.05重量%～5重量%含有することを特徴とする。

【0010】請求項6記載の発明は、請求項5記載の高分子固体電解質電池において、前記高分子固体電解質が、有機物可塑剤を含有することを特徴とする。

30 【0011】高分子固体電解質電池は、マトリックスとしての高分子化合物にキャリアとしての電解質塩を添加したもの、またはこれに有機物可塑剤を添加してイオン導電性を一層向上させたもの、またはこれ以外の有機物を主体とするイオン導電性高分子固体電解質からなる電解質膜と、電解質膜の各面にそれぞれ密着配置した負極と正極とで構成されるが、この種の電池では、固体電解質のイオン導電性や固体電解質と活物質との密着性の良否が、電池性能の良否を決定する要因となる。しかし、負極活物質は反応性に富む物質であり、特にリチウムまたは炭素質材料は極めて高い反応性を有するので、充電時に直接接している電解質に作用して電解質を組成している高分子化合物や有機物可塑剤を変性ないし分解する。この結果、電解質のイオン導電性が低下するとともに、電解質膜の収縮により電極表面から剥離したり、更には分解ガスにより電極／固体電解質界面の電気的接触性が阻害され、サイクルの進行に伴って電極反応の効率が低下する。

40 【0012】然るに、上記構成の本発明では、高分子固体電解質に二重結合を有する複素環式化合物（以下、単に複素環式化合物とする）が配合されているので、この複素環式化合物が負極活物質に化学吸着して、高分子固体電解質の活物質に対する親和性を向上させるように作

用するとともに、いわば保護膜のように作用して活物質の高分子固体電解質に対する悪作用を抑制する。したがって、本発明によれば、電極/固体電解質界面における電気的接触性が向上するとともに、高分子固体電解質の変性ないし分解が防止できる。よって、発電能力の向上とともに電池サイクル特性の向上を図ることができることになる。

【0013】このような本発明高分子固体電解質電池は、基本的には従来電池と同様、高分子固体電解質膜を介して負極と正極とを重ね合わせて構成される。しかし、本発明における各発電要素は、必ずしも各々別個独立に作製されたものを意味しない。即ち、複素環式化合物を含有する高分子固体電解質膜を電極とは別個独立的に作製して、この電解質膜の各面に正極、負極をそれぞれ密着配置する製法で作製した電池であってもよく、また、先ず複素環式化合物を含有する電解質と電極とを一体化させた所謂複合負極および/または正極を作製し、その後、これらの電極を電解質面を内側にして重ね合わせる製法の電池であってもよい。更に、例えば複素環式化合物を含有する電解質を用いた複合負極の上に複素環式化合物を含有しない電解質層を形成したもの、或いは複素環式化合物を含有しない電解質を用いた複合正極の上に複素環式化合物を含有する電解質層を形成したものをを用いた電池でもよい。更にまた、例えば、複素環式化合物を含有する電解質を用いた複合負極と複合正極のそれぞれの電解質面に前駆体電解質（プレポリマー等）を塗布し重ね合わせた後、全体を加熱することにより前駆体電解質を熱重合し、電解質層を形成すると同時に正負電極を結着する製法により一体型の電池となすこともできる。

【0014】本発明では、好ましくは複素環式化合物を含有する高分子固体電解質が直接負極活物質に接触する構成とするのがよい。このような構成であると、負極活物質に吸着してその悪作用を抑制するという複素環式化合物独自の作用効果が発揮され易くなるからである。なお、複合負極等を用い正負両電極を重ね合わせると同時に電池を構成する製法等では、電極と一体化した高分子固体電解質膜が構成されたため、外形的には電極と高分子固体電解質膜（複素環式化合物を含有した電解質層を含む）とが明瞭に区別し得ない場合がある。

【0015】ところで、電解質と電極を一体化し複合電極となす製法によると、電極と電解質との密着性を高め電極/固体電解質界面の電気的接触性を向上させることができるので好ましいが、電極と電解質との密着性を高めることは活物質と電解質との反応性（悪作用）を高めることでもある。したがって、複合負極を用いた従来の電池では、当初の発電能力を高めることができるものの、サイクルの進行とともに急速に発電能力が低下する。よって、十分なサイクル寿命が得られていなかった。

【0016】これに対し本発明によれば、電極と電解質との密着性が高い程、複素環式化合物の作用効果が顕著に発揮される。よって、密着性の向上をそのままの電池性能の向上に繋げることができるので、本発明電池の製造においては、複合電極となす製法が好ましく、特に炭素質材料を負極活物質とする場合において複合負極とするのがよい。なぜなら、炭素質材料は粉体材料であるので、炭素質材料のみで負極を構成した場合、十分なイオン導電性が得られないため、炭素質材料に高分子固体電解質や少量のイオン導電性有機溶媒（本発明にいう有機物可塑性はこの働きをも有するものである）などを加えて複合負極となす必要がある。ここで、推測であるが、前記電解質が複素環式化合物を含むものであると、複素化合物が炭素質材料の表面にあるラジカルと反応して保護膜を形成して炭素質材料のイオン導電性有機溶媒等に対する悪作用を抑制すると考えられる。したがって、炭素質材料の発電能力が長期にわたり好適に発揮されるようになると考えられる。

【0017】なお、粒状リチウム（リチウム合金を含む）を負極活物質として用いた複合負極においても、上記と同様なことがいえる。

【0018】このように高分子固体電解質に複素環式化合物を含有させることによる本発明所定の作用効果は、反応性が高いことからリチウムまたは炭素質材料を活物質とする負極において一層顕著に発揮されるが、本発明はこれら活物質を構成要素とする負極に限定されるものではない。例えば、 TiO_2 、 MnO_2 等の無機物質を用いた負極であってもよく、これらの負極においても、上記した本発明所定の作用効果が得られる。

【0019】上記本発明電池で使用できる上記複素環式化合物としては、例えばチオフェン、フラン、ピロール、2-メチルピロール、2-メチルフラン、ピラン、チオピラン、ビリジンを挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない（以下、同様）。

【0020】また、高分子化合物としては、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリアクリロニトリルやこれら物質の混合物などの可塑性高分子、またはポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールトリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートやこれらの混合物などのプレポリマーからなるポリマー、または前記熱可塑性高分子と前記プレポリマーを混合したものからなる硬化性物質などが例示できる。なお、プレポリマーは熱、電磁波、電子線等のエネルギーを加えて重合・硬化され、この際、重合反応を促進するためにプレポリマーと共にアゾイソプロピロニトリルやベンジルジメチルケタールなどの重合開始剤を添加するのもよい。

【0021】上記高分子化合物とともに使用する電解質塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiCl_4$ 、 $LiBF_4$ 、 Li

CF₃SO₃などが例示できる。そして、これら電解質塩と前記高分子化合物に加え、電解質層と電極との密着性を向上させることができ且つ電解質のイオン導電性を高めることのできる有機物可塑剤を用いて高分子固体電解質と成すのが好ましい。このような有機物可塑剤としては、例えばエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの有機溶剤、またはこれらの混合溶剤を挙げることができる。

【0022】更に、負極活物質としての前記「リチウム」としては、Li金属、Li-Al合金、Li-Mg合金、Li-Al-Ni合金などが例示できる。また、炭素質材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体などが例示できる。他方、正極に使用できる好ましい正極活物質としては、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂などのリチウム複合酸化物が例示できる他、ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性高分子を正極活物質として用いることもできる。なお、本発明の要旨を損なわない範囲で上記の各例示物質以外の物質を使用することができることは勿論である。

【0023】

【実施の形態】以下、実施例を通じ本発明の実施の形態を具体的に明らかにする。

【本発明例1】先ず、プロピレンカーボネート6gとチオフェン0.05gおよびLiCLO₄ 1gからなる混合溶液に、ポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシエチレンユニット数=9；日本樹脂株式会社製）1.5gと、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数=9；日本樹脂株式会社製）1.5gとを加えて混合したものに、アゾビスイソブチロニトリル2000ppmを混合して有機ポリマー溶液〔A₁〕を作製した。

【0024】また、アゾビスイソブチロニトリルの代わりに、ベンジルメチルケタール（2000ppm）を用いたこと以外は、前記有機ポリマー溶液〔A₁〕と同様にして有機ポリマー溶液〔A₂〕を作製した。

【0025】次いで、LiCoO₂とケッチェンブラックを90：10の重量比率で混合したものと、前記有機ポリマー溶液〔A₁〕を3：1の重量比率で混合し、この混合物をアルミニウムからなる正極集電板に塗着・圧延し、更に80℃で1時間加熱して重合成分を加熱重合し、本発明例1にかかる複合正極を作製した。

【0026】他方、リチウム金属（負極活物質）をステンレス集電板に圧着し、このリチウム金属の上に前記有機ポリマー溶液〔A₂〕をドクターナイフアプリーケーターを用いて流延し、その後室温において紫外線を6mW/cm²の光量で20分間照射し重合成分を重合して、表面にイオン導電性高分子固体電解質層を形成した本発

明例1にかかる負極を作製した。

【0027】更に、前記複合正極と前記負極とをイオン導電性高分子固体電解質層を内側にして重ね合わせ、本発明例1のイオン導電性高分子固体電解質電池を作製した。このイオン導電性高分子固体電解質電池の発電面積は10cm²であり、設計電池容量は20mAhである。なお、本発明例2以下の電池も同様に設計してある。

【0028】〔本発明例2〕体積比1：1のエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート溶液6gと、ピロール0.05gおよびLiCLO₄ 1gからなる混合溶液に、ポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシエチレンユニット数=9；日本油脂株式会社製）1.5gと、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数=9；日本油脂株式会社製）1.5gとを加えて混合したものに、アゾビスイソブチロニトリルを2000ppm混合したものを有機ポリマー溶液〔B₁〕とした。

【0029】また、アゾビスイソブチロニトリルの代わりに、ベンジルメチルケタール（2000ppm）を用いたこと以外は、有機ポリマー溶液〔B₁〕と同様にして作製したものを有機ポリマー溶液〔B₂〕とした。

【0030】前記有機ポリマー溶液〔A₁〕の代わりに上記有機ポリマー溶液〔B₁〕を用いたこと以外は、上記本発明例1と同様にして本発明例2にかかる複合正極を作製した。

【0031】他方、表面にイオン導電性高分子固体電解質を形成した複合負極を次のようにして作製した。黒鉛粉末と上記有機ポリマー溶液〔B₁〕を黒鉛粉末：〔B₁〕=3：1（重量比）で混合し、この混合物を銅からなる負極集電板上に塗着・圧延し、更に80℃で1時間加熱して重合成分を重合して複合負極を作製した。更にこの複合負極の表面（集電板と反対側表面）に上記有機ポリマー溶液〔B₂〕をドクターナイフアプリーケーターを用いて流延し、室温において6mW/cm²の光量の紫外線を20分間照射して重合成分を重合させた。このようにして表面にイオン導電性高分子固体電解質層の形成された本発明例2にかかる複合負極を作製し、この複合負極と上記複合正極とを固体電解質層を挟んで重ね合わせ、本発明例2のイオン導電性高分子固体電解質電池を作製した。

【0032】〔本発明例3〕ピロールの添加量を0.005gとしたこと以外は、上記本発明例2における有機ポリマー溶液〔B₁〕と同様にして有機ポリマー溶液〔C₁〕を作製した。また、アゾビスイソブチロニトリルの代わりに、ベンジルメチルケタール（2000ppm）を用いたこと以外は有機ポリマー溶液〔B₂〕と同様にして有機ポリマー溶液〔C₂〕を作製した。そしてこれらの有機ポリマーを用い、上記本発明例2と同様にして複合正極及び表面にイオン導電性高分子固体電解質

層の形成された複合負極を作製し、これらを重ね合わせて本発明例3のイオン導電性高分子固体電解質電池を作製した。

【0033】〔本発明例4〕ビロールの添加量を0.5gとしたこと以外は、上記本発明例2における有機ポリマー溶液〔B₁〕と同様にして有機ポリマー溶液〔D₁〕を作製した。また、アゾビスイソブチロニトリルの代わりに、ベンジルメチルケタール（2000ppm）を用いたこと以外は有機ポリマー溶液〔B₂〕と同様にして有機ポリマー溶液〔D₂〕を作製した。そして

【0034】〔比較例1〕前記本発明例1においてチオフェン（二重結合を有する複素環式化合物）を全く添加*

有機ポリマー溶液の組成(c)

		発明例1		発明例2		発明例3		発明例4	
		A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂
可塑剤	プロピレンカーボネート	6	"	—	—	—	—	—	—
	EC/DEC	—	—	6	"	"	"	"	"
複素環式化合物	チオフェン	0.05 (0.5%)	"	—	—	—	—	—	—
	ビロール	—	—	0.05 (0.5%)	"	0.005 (0.05%)	"	0.5 (5%)	"
電解質	LiClO ₄	1	"	"	"	"	"	"	"
ポリマー	PEG-DMAc	1.5	"	"	"	"	"	"	"
	methoxyPEGmonoMAc	1.5	"	"	"	"	"	"	"
重合剤	アゾビスイソブチロニトリル	2000ppm	—	"	—	"	—	"	—
	ベンジルメチルケタール	—	2000ppm	—	"	—	"	—	"
正極	LiCoO ₂	○		○		○		○	
負極	リチウム金属	○		—		—		—	
	黒鉛			○		○		○	

() : 複素環式化合物の高分子固体電解質中に占める割合。" : 同左を意味。

【0038】

【表2】

*しなかったこと以外は、前記本発明例1と同様にして比較例1のイオン導電性高分子固体電解質電池を作製した。

【0035】〔比較例2〕前記本発明例2においてビロール（二重結合を有する複素環式化合物）を全く添加しなかったこと以外は、前記本発明例2と同様（本発明例3、4とも同様）にして比較例2のイオン導電性高分子固体電解質電池を作製した。

【0036】以上で作製した各種電池の違いを判り易くするために、各電池に使用した有機ポリマー組成および正負両極活物質の種類を表1～2に一覧表示する。なお、表1～2中、ECはエチレンカーボネート、DECはジエチルカーボネート、PEG-DMAcはポリエチレングリコールジメタクリレート、mtxyPEGmonoMAcはメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートを表す。

【0037】

【表1】

9
有機ポリマー溶液の組成(g)

		比較例1		比較例2	
		a ₁	a ₂	b ₁	b ₂
可 塑 剤	プロピレン カーボネート	6	"	—	—
	EC/DEC	—	—	6	"
複素環式化合 化合物		添加せず		添加せず	
電解 質	LiClO ₄	1	"	"	"
ポリ マー	PEG-DMAc	1.5	"	"	"
	methoxyPEGmono MAc	1.5	"	"	"
重 合 剤	アノビスイソブ チロニトリル	2000 ppm	—	"	—
	ベンジルジメチ ルケタール	—	2000 ppm	—	"
正極	LiCoO ₂	○		○	
負極	リチウム金属	○		—	
	黒鉛	—		○	

「」：同左を意味。

【0039】本発明例1～4及び比較例1～2の電池について、電池容量(20mAh)の0.1Cの電流値で電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、0.1Cの電流値で電池電圧が3.0Vになるまで放電するというサイクルを繰り返し、各サイクルにおける放電容量を求めた。その結果を、電池放電容量とサイクル数との関係で図1に示す。

【0040】図1から明らかになるように、サイクル特性は、良好なものから順に本発明例1>本発明例2>本発明例4>本発明例3>比較例2>比較例1であり、本発明例電池1～4は、複素環式化合物を含有しない比較例電池1～2に比べ、良好なサイクル特性を示した。

【0041】即ち、本発明例1と比較例1とは二重結合を有する複素環式化合物の有無のみが異なるだけである

が、本発明例1の電池は比較例1に比べ顕著に良好なサイクル特性を示し、本発明例2と比較例2との比較においても同様な結果が得られた(表1、2参照)。

【0042】また、複素環式化合物の配合量を変化させた本発明例2～4および比較例2の電池における結果において、複素環式化合物の含有量(電解質に対する重量%)とサイクル特性の関係をみると、サイクル特性は良好なものから順に0.5%含有電池>5%含有電池>0.05%含有電池>0%含有電池の順であった。この結果から、少なくとも複素環式化合物の含有量が0.005%以上であれば、比較例電池(0%含有)よりも良好なサイクル特性が得られることが判る。また、複素環式化合物の含有量とサイクル特性の向上効果との関係は、直線的ではなく極大値を有する放物線の関係にあることが判る。つまり、高分子固体電解質に添加する複素環式化合物の割合(含有量)は、多すぎても少なすぎても好ましくなく、効率的にサイクル特性を高めるためには、複素環式化合物の含有量を0.005%～5%の範囲にするのが好ましい。

20 【0043】なお、本発明例1と本発明例2、および比較例1と比較例2の間におけるサイクル特性の差は、主に負極活物質の違いに原因するものと考えられる。

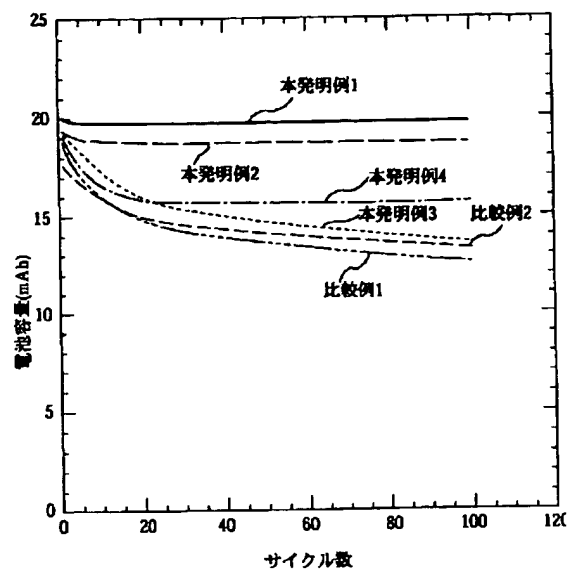
【0044】

【発明の効果】以上から明らかになるように、二重結合を有する複素環式化合物を必須要素とする本発明にかかる高分子固体電解質では、複素環式化合物がリチウムまたは炭素質材料などの負極活物質に吸着し、負極活物質との親和性を高めるとともに、電解質と負極活物質との反応を抑制するように作用する。その結果、電極反応の効率が高まり、また充放電サイクルによっても電解質のイオン導電性の低下や電極/電解質界面の電気的接触不良が防止される。したがって、本発明によれば、高出力でサイクル寿命の長い高分子固体電解質電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明例電池および比較例電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H01M 4/02

識別記号 庁内整理番号

FI
H01M 4/02

技術表示箇所

D

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The solid-polymer-electrolyte cell which makes a component a negative electrode, a positive electrode, and the solid polymer electrolyte containing the heterocyclic compound which has a double bond.

[Claim 2] The aforementioned solid polymer electrolyte is a solid-polymer-electrolyte cell according to claim 1 characterized by being in contact with the negative-electrode active material.

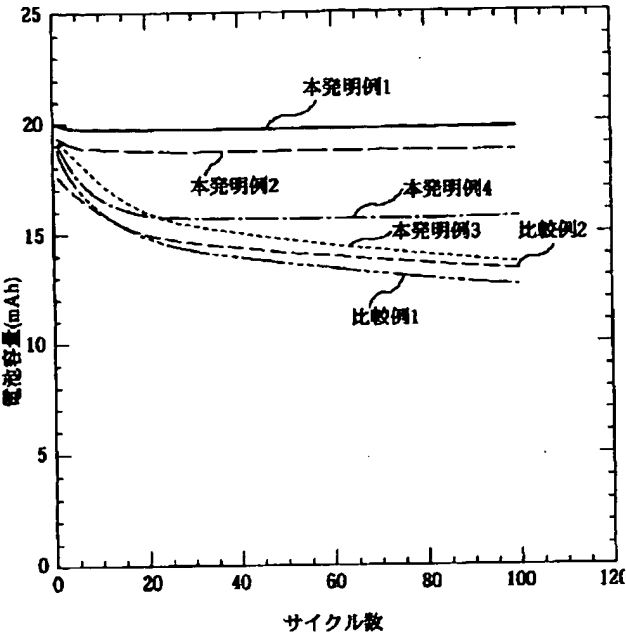
[Claim 3] The aforementioned solid polymer electrolyte is a solid-polymer-electrolyte cell according to claim 2 characterized by uniting with a negative electrode and/or a positive electrode.

[Claim 4] The aforementioned negative electrode is a solid-polymer-electrolyte cell according to claim 1, 2, or 3 characterized by consisting of a lithium or carbonaceous material.

[Claim 5] The aforementioned solid polymer electrolyte is a solid-polymer-electrolyte cell according to claim 4 characterized by containing the aforementioned heterocyclic compound 0.05 % of the weight to 5% of the weight.

[Claim 6] The solid-polymer-electrolyte cell according to claim 5 by which the aforementioned solid polymer electrolyte is characterized by containing an organic substance plasticizer.

[Translation done.]



[Translation done.]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to improvement of a solid polymer electrolyte in detail about a solid-polymer-electrolyte cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in reliability and safety compared with an organic electrolytic-solution type cell since the cell using the ion conductive polymer solid electrolyte does not have fear of the injury on the cell performance degradation resulting from a liquid spill or an evaporation loss, and the device which results from a liquid spill etc., and an electrolyte also plays a role of separator, it has the feature that much more miniaturization of a cell can be attained. Especially the solid-polymer-electrolyte cell using the lithium or carbonaceous material which has very **** potential as a negative-electrode active material hides possibility that it can do with the cell of high power and high-energy density over a long period of time in addition to reliability. For this reason, with development of pocket electronic equipment in recent years, promising ** is carried out as a rechargeable battery for the drive power supplies and backup power supplies, and research and development are done briskly now.

[0003] However, generally, since a negative-electrode active material has high reactivity, it reacts with the high molecular compound and organic substance plasticizer which compose the solid polymer electrolyte on the occasion of the charge and discharge of a cell, and has the problem of deteriorating or decomposing a solid electrolyte and reducing the function. Since the fall of an electrolyte function leads to cell performance degradation immediately, cycle life sufficient by this conventional kind of cell is not acquired.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By suppressing the bad operation to the solid polymer electrolyte of a negative-electrode active material in the solid-polymer-electrolyte cell using the negative-electrode active material which is rich in reactivity, such as a lithium or carbonaceous material, this invention tends to offer the solid-polymer-electrolyte cell excellent in the cycle property, and makes it the main purposes to raise the cycle property of the solid-polymer-electrolyte cell which uses especially a lithium or carbonaceous material as a negative electrode.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, invention according to claim 1 is characterized by being the solid-polymer-electrolyte cell which makes a component a negative electrode, a positive electrode, and the solid polymer electrolyte containing the heterocyclic compound which has a double bond.

[0006] Invention according to claim 2 is characterized by the aforementioned solid polymer electrolyte touching the negative-electrode active material in a solid-polymer-electrolyte cell according to claim 1.

[0007] Invention according to claim 3 is characterized by uniting the aforementioned solid polymer electrolyte with a negative electrode and/or a positive electrode in a solid-polymer-electrolyte cell according to claim 2.

[0008] Invention according to claim 4 is characterized by the aforementioned negative electrode consisting of a lithium or carbonaceous material in a solid-polymer-electrolyte cell according to claim 1, 2, or 3.

[0009] Invention according to claim 5 is characterized by the aforementioned solid polymer electrolyte containing the aforementioned heterocyclic compound 0.05 % of the weight to 5% of the weight in a solid-polymer-electrolyte cell according to claim 4.

[0010] Invention according to claim 6 is characterized by the aforementioned solid polymer electrolyte containing an organic substance plasticizer in a solid-polymer-electrolyte cell according to claim 5.

[0011] That to which the solid-polymer-electrolyte cell added the electrolyte salt as a carrier to the high molecular compound as a matrix, Or although the negative electrodes and positive electrodes which carried out adhesion arrangement, respectively are consisted of by each side of the thing which added the organic substance plasticizer to this and raised ion conductivity further or the electrolyte film which consists of an ion conductive polymer solid electrolyte which makes the organic substance other than this a subject, and an electrolyte film By this kind of cell, the

quality of the ion conductivity of a solid electrolyte or the adhesion of a solid electrolyte and an active material becomes the factor which determines the quality of a cell performance. A deer is carried out, a ~~negative-electrode~~ active material is matter which is rich in reactivity, and since especially a lithium or carbonaceous material has very high reactivity, it denatures or disassembles the high molecular compound and organic substance plasticizer which act on the electrolyte which touches directly at the time of charge, and compose the electrolyte. Consequently, while electrolytic ion conductivity falls, it exfoliates from an electrode front face by contraction of an electrolyte film, or the electric contact nature of an electrode / solid electrolyte interface is further checked by cracked gas, and the efficiency of electrode reaction falls with advance which is a cycle.

[0012] it is alike, and in this invention of the above-mentioned composition, since the appropriate heterocyclic compound (it only considers as a heterocyclic compound hereafter) which has a double bond in a solid polymer electrolyte is blended, while acting so that this heterocyclic compound may chemisorb in a negative-electrode active material and the compatibility over the active material of a solid polymer electrolyte may be raised, so to speak, it acts like a protective coat, and the bad operation to the solid polymer electrolyte of an active material is suppressed. Therefore, according to this invention, while the electric contact nature in an electrode / solid electrolyte interface improves, denaturation or decomposition of a solid polymer electrolyte can be prevented. Therefore, improvement in a cell cycle property can be aimed at with improvement in power generation capacity.

[0013] Fundamental conventionally like a cell, through a solid-polymer-electrolyte film, such this invention solid-polymer-electrolyte cell piles up a negative electrode and a positive electrode, and is constituted. However, each power generation element in this invention does not necessarily mean what was produced separately independently respectively. That is, you may be the cell which produced the solid-polymer-electrolyte film containing a heterocyclic compound in [an electrode] separate independent, and produced the positive electrode and the negative electrode to each field of this electrolyte film by the process which carries out adhesion arrangement, respectively, and the so-called compound negative electrode and/or so-called positive electrode which made the electrolyte which contains a heterocyclic compound first, and the electrode unify may be produced, and you may be the cell of a process on top of which an electrolyte side is carried out inside and these electrodes are laid after that. Furthermore, the cell using the thing in which the electrolyte layer which does not contain a heterocyclic compound was formed on the compound negative electrode using the electrolyte which contains a heterocyclic compound, for example, or the thing in which the electrolyte layer containing a heterocyclic compound was formed on the compound positive electrode using the electrolyte which does not contain a heterocyclic compound may be used. Furthermore, after applying and laying precursor electrolytes (prepolymer etc.) on top of each electrolyte side of the compound negative electrode using the electrolyte containing a heterocyclic compound, and a compound positive electrode again, while carrying out the thermal polymerization of the precursor electrolyte and forming an electrolyte layer by heating the whole, it can also make with the cell of one apparatus by the process which binds a positive/negative electrode.

[0014] It is good to consider as the composition in which the solid polymer electrolyte which contains a heterocyclic compound preferably in this invention contacts a direct negative-electrode active material. It is because the operation effect original with a heterocyclic compound of sticking it being such composition to a negative-electrode active material, and suppressing the bad operation becomes is easy to be demonstrated. in addition, the solid-polymer-electrolyte film united with the electrode consists of processes which constitute a cell at the same time it piles up positive/negative two electrodes using a compound negative electrode etc. -- **** -- an electrode and a solid-polymer-electrolyte film (the electrolyte layer containing the heterocyclic compound is included) cannot distinguish clearly in appearance

[0015] By the way, although it is desirable since according to the process which unifies an electrolyte and an electrode and is made with a composite electrode the adhesion of an electrode and an electrolyte can be raised and the electric contact nature of an electrode / solid electrolyte interface can be raised, raising the adhesion of an electrode and an electrolyte is also raising the reactivity (bad operation) of an active material and an electrolyte. Therefore, by the conventional cell using the compound negative electrode, power generation capacity declines quickly with advance of a cycle of what can heighten the original power generation capacity. Therefore, sufficient cycle life was not acquired.

[0016] On the other hand, according to this invention, the operation effect of a heterocyclic compound is notably demonstrated, so that the adhesion of an electrode and an electrolyte is high. Therefore, since improvement in adhesion can be tied to improvement in a cell performance as it is, in manufacture of this invention cell, when making especially carbonaceous material into a negative-electrode active material, considering as a compound negative electrode is good [a composite electrode and the process to make are desirable, and]. Because, since it is fine-particles material and sufficient ion conductivity is not acquired when a negative electrode is constituted only from carbonaceous material, carbonaceous material needs to add a solid polymer electrolyte, a little ion conductivity organic solvent (the organic substance plasticizer said to this invention also has this work), etc. to carbonaceous material, and needs to make them with a compound negative electrode. Here, although it is a guess, it is thought that the bad operation of as opposed to

[react that it is radical, form a protective coat, and] the ion conductivity organic solvent of carbonaceous material etc. to which a complex compound is shown in the front face of carbonaceous material as it is that in which the aforementioned electrolyte contains a heterocyclic compound is suppressed. Therefore, it is thought that the power generation capacity of carbonaceous material comes to be suitably demonstrated over a long period of time.

[0017] In addition, also in the compound negative electrode using the granular lithium (a lithium alloy is included) as a negative-electrode active material, that it is the same as that of the above can say.

[0018] Thus, although this invention predetermined operation effect by making a solid polymer electrolyte contain a heterocyclic compound is demonstrated much more notably in the negative electrode which makes a lithium or carbonaceous material an active material since reactivity is high, this invention is not limited to the negative electrode which makes these active materials a component. for example, TiO₂ and MnO₂ etc. -- you may be a negative electrode using the minerals matter, and the above-mentioned this invention predetermined operation effect is acquired also in these negative electrodes

[0019] As the above-mentioned heterocyclic compound which can be used by the above-mentioned this invention cell, a thiophene, a furan, a pyrrole, 2-methyl pyrrole, 2-methyl furan, a pyran, thiopyran, and a pyridine can be mentioned, for example. However, it is not limited to these (following, the same).

[0020] Moreover, the hardenability matter which consists of what mixed the polymer which consists of prepolymers, such as plasticity macromolecules, such as a POREECHIREN oxide, polyethyleneimine, a polyacrylonitrile, and these intermixing-of-material object, or polyethylene-glycol diacrylate, a polyethylene-glycol thoria chestnut rate, polyethylene glycol dimethacrylate, methoxy polyethylene glycol monomethacrylate, and such mixture, or the aforementioned thermoplastic macromolecule and the aforementioned prepolymer as a high molecular compound can be illustrated. In addition, as for a prepolymer, it is also good to add energy, such as heat, an electromagnetic wave, and an electron ray, and to add polymerization initiators, such as azo-isobutyro-dinitrile and a benzyl dimethyl ketal, with a prepolymer, in order to harden and to promote polymerization reaction in this case, a polymerization and.

[0021] as the electrolyte salt which uses the above-mentioned high molecular compound -- LiPF₆, LiCl₄ and LiBF₄, and LiCF₃ SO₃ etc. -- it can illustrate And it is desirable to accomplish with a solid polymer electrolyte using the organic substance plasticizer which the adhesion of an electrolyte layer and an electrode can be raised and can raise electrolytic ion conductivity in addition to these electrolytes salt and the aforementioned high molecular compound. As such an organic substance plasticizer, organic solvents, such as ethylene carbonate, vinylene carbonate, pro bilene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, 1, 2-diethoxy ethane, and ethoxy methoxyethane, or these partially aromatic solvents can be mentioned, for example.

[0022] Furthermore, as the above "a lithium" as a negative-electrode active material, Li metal, an Li-aluminum alloy, a Li-Mg alloy, a Li-aluminum-nickel alloy, etc. can be illustrated. Moreover, as a carbonaceous material, graphite, carbon-black, corks, a glassy carbon, carbon fibers, or these baking objects can be illustrated. on the other hand -- as the desirable positive active material which can be used for a positive electrode -- LiCoO₂, LiNiO₂, and LiMnO₂ etc. -- a lithium multiple oxide can be illustrated and also conductive polymers, such as the poly aniline and polypyrrole, can also be used as a positive active material In addition, of course, matter other than each above-mentioned instantiation matter can be used in the range which does not spoil the summary of this invention.

[0023]

[The gestalt of operation] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is concretely clarified through an example.

[Example 1 of this invention] It is azobisisobutyronitril 2000ppm to what first added polyethylene-glycol-dimethacrylate (number of oxyethylene units =9; Japan resin incorporated company make) 1.5g, and methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (number of oxyethylene units =9; Japan resin incorporated company make) 1.5g to the mixed solution which consists of propylene carbonate 6g, thiophene 0.05g and LiCLO₄ 1g, and was mixed. It mixed and the organic polymer solution [A1] was produced.

[0024] Moreover, the organic polymer solution [A2] as well as the aforementioned organic polymer solution [A1] was produced instead of the azobisisobutyronitril except having used the benzyl methyl ketal (2000 ppm).

[0025] Subsequently, LiCoO₂ The aforementioned organic polymer solution [A1] was mixed with what mixed KETCHIEN black by the weight ratio of 90:10 by the weight ratio of 3:1, this mixture was applied and rolled out at the positive-electrode collecting electrode plate which consists of aluminum, it heated at 80 more degrees C for 1 hour, the heating polymerization of the polymerization component was carried out, and the compound positive electrode concerning the example 1 of this invention was produced.

[0026] On the other hand, a lithium metal (negative-electrode active material) is stuck to a stainless steel collecting electrode plate by pressure, and on this lithium metal, a doctor-knife applicator is used, the aforementioned organic polymer solution [A2] is cast, it sets to a room temperature after that, and they are ultraviolet rays 6 mW/cm² It irradiated for 20 minutes with the quantity of light, the polymerization of the polymerization component was carried

out, and the negative electrode concerning the example 1 of this invention in which the ion conductive polymer solid electrolyte layer was formed on the front face was produced.

[0027] Furthermore, the ion conductive polymer solid electrolyte layer was carried out inside, the aforementioned compound positive electrode and the aforementioned negative electrode were piled up, and the ion conductive polymer solid electrolyte cell of the example 1 of this invention was produced. the power generation area of this ion conductive polymer solid electrolyte cell -- 10cm² it is -- design cell capacity is 20mAh(s) In addition, the two or less example [of this invention] cell is designed similarly.

[0028] [Example 2 of this invention] What mixed 2000 ppm of azobisisobutyronitrils to what added polyethylene-glycol-dimethacrylate (number of oxyethylene units =9; Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make) 1.5g and methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (number of oxyethylene units =9; Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make) 1.5g to ethylene carbonate / 6g of diethyl carbonate solutions of a volume ratio 1:1, and the mixed solution that consists of pyrrole 0.05g and LiClO₄ 1g, and was mixed was used as the organic polymer solution [B1].

[0029] Moreover, what was produced like the organic polymer solution [B1] was used as the organic polymer solution [B-2] instead of the azobisisobutyronitril except having used the benzyl methyl ketal (2000 ppm).

[0030] The compound positive electrode concerning the example 2 of this invention as well as the above-mentioned example 1 of this invention was produced except having used the above-mentioned organic polymer solution [B1] instead of the aforementioned organic polymer solution [A1].

[0031] On the other hand, the compound negative electrode in which the ion conductive polymer solid electrolyte was formed on the front face was produced as follows. a graphite powder and the above-mentioned organic polymer solution [B1] -- graphite-powder: -- it mixed by [B1]=3:1 (weight ratio), this mixture was applied and rolled out on the negative-electrode collecting electrode plate which consists of copper, it heated at 80 more degrees C for 1 hour, the polymerization of the polymerization component was carried out, and the compound negative electrode was produced. Furthermore, the above-mentioned organic polymer solution [B-2] was used for the front face (a collecting electrode plate and opposite-side front face) of this compound negative electrode, the doctor-knife applicator was cast into it, the ultraviolet rays of the quantity of light of 6 mW/cm² were irradiated for 20 minutes in the room temperature, and the polymerization of the polymerization component was carried out. Thus, the compound negative electrode concerning the example 2 of this invention by which the ion conductive polymer solid electrolyte layer was formed in the front face was produced, this compound negative electrode and the above-mentioned compound positive electrode were piled up on both sides of the solid electrolyte layer, and the ion conductive polymer solid electrolyte cell of the example 2 of this invention was produced.

[0032] [Example 3 of this invention] The organic polymer solution [C1] as well as the organic polymer solution [B1] in the above-mentioned example 2 of this invention was produced except having set the addition of a pyrrole to 0.005g. Moreover, the organic polymer solution [C2] as well as an organic polymer solution [B-2] was produced instead of the azobisisobutyronitril except having used the benzyl methyl ketal (2000 ppm). And the compound negative electrode by which the ion conductive polymer solid electrolyte layer was formed in the compound positive electrode and the front face like the above-mentioned example 2 of this invention was produced using these organic polymer, these were piled up and the ion conductive polymer solid electrolyte cell of the example 3 of this invention was produced.

[0033] [Example 4 of this invention] The organic polymer solution [D1] as well as the organic polymer solution [B1] in the above-mentioned example 2 of this invention was produced except having set the addition of a pyrrole to 0.5g. Moreover, the organic polymer solution [D2] as well as an organic polymer solution [B-2] was produced instead of the azobisisobutyronitril except having used the benzyl methyl ketal (2000 ppm). And the compound negative electrode by which the ion conductive polymer solid electrolyte layer was formed in the compound positive electrode and the front face like the above-mentioned example 2 of this invention was produced using these organic polymer, these were piled up and the ion conductive polymer solid electrolyte cell of the example 4 of this invention was produced.

[0034] [Example 1 of comparison] The ion conductive polymer solid electrolyte cell of the example 1 of comparison was produced like the aforementioned example 1 of this invention except having not added at all a thiophene (heterocyclic compound which has a double bond) in the aforementioned example 1 of this invention.

[0035] [the example 2 of comparison] -- except for having not added at all a pyrrole (heterocyclic compound which has a double bond) in the aforementioned example 2 of this invention -- the aforementioned example 2 of this invention -- being the same (the examples 3 and 4 of this invention the same) -- it carried out and the ion conductive polymer solid electrolyte cell of the example 2 of comparison was produced

[0036] In order to make intelligible the difference among the various cells produced above, the kind of the organic polymer composition used for each cell and positive/negative two-poles active material is indicated by list in Tables 1-2. In addition, in ethylene carbonate and DEC, diethyl carbonate and PEG-DMAc express polyethylene glycol dimethacrylate, and mtxyPEGmonoMAc expresses [the inside of Table 1-2 and EC] methoxy polyethylene glycol monomethacrylate.

[0037]

[Table 1]

有機ポリマー溶液の組成(g)

		発明例1		発明例2		発明例3		発明例4	
		A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂
可 塑 剤	プロピレン カーボネート	6	"	—	—	—	—	—	—
	EC/DEC	—	—	6	"	"	"	"	"
複 素 化 環 合 式 物	チオフェン	0.05 (0.5%)	"	—	—	—	—	—	—
	ビロール	—	—	0.05 (0.5%)	"	0.005 (0.05%)	"	0.5 (5%)	"
電 質 解 質	LiClO ₄	1	"	"	"	"	"	"	"
ポ リ マ ー	PEG-DMAc	1.5	"	"	"	"	"	"	"
	methoxyPEGmono MAc	1.5	"	"	"	"	"	"	"
重 合 剤	アソビスイソブ チロニトリル	2000 ppm	—	"	—	"	—	"	—
	ベンジルジメチ ルケタール	—	2000 ppm	—	"	—	"	—	"
正 極	LiCoO ₂	○		○		○		○	
負 極	リチウム金属	○		—		—		—	
	黒鉛			○		○		○	

() ; 複素環式化合物の高分子固体電解質中に占める割合。「」 ; 同左を意味。

[0038]

[Table 2]

		比較例1		比較例2	
		a ₁	a ₂	b ₁	b ₂
可 塑 剤	プロピレン カーボネート	6	"	—	—
	EC/DEC	—	—	6	"
複素化環式 化合物		添加せず		添加せず	
電質 解塩	LiClO ₄	1	"	"	"
ポリ マー	PEG-DMAc	1.5	"	"	"
	methoxyPEGmono MAc	1.5	"	"	"
重 合 剤	アゾビスイソブ チロニトリル	2000 ppm	—	"	—
	ベンジルジメチ ルケタール	—	2000 ppm	—	"
正極	LiCoO ₂	○		○	
負極	リチウム金属	○		—	
	黒鉛	—		○	

「」：同左を意味。

[0039] The cycle of discharging until a cell voltage is set to 3.0V by the current value of 0.1C, after charging about the cell of the examples 1-4 of this invention and the examples 1-2 of comparison until a cell voltage is set to 4.2V by the current value of 0.1C of cell capacity (20mAh) was repeated, and the service capacity in each cycle was calculated. The relation between battery discharge capacity and the number of cycles shows the result to drawing 1.

[0040] A cycle property is the example 1 of example of example of example of example of this invention 1> this invention 2> this invention 4> this invention 3> comparison 2> comparison sequentially from a good thing, and the example cells 1-4 of this invention showed the good cycle property compared with the example cells 1-2 of comparison which do not contain a heterocyclic compound so that it might become clear from drawing 1.

[0041] That is, although only the existence of the heterocyclic compound in which the example 1 of this invention and the example 1 of comparison have a double bond only differed, the cell of the example 1 of this invention showed the notably good cycle property compared with the example 1 of comparison, and the same result was obtained also in comparison with the example 2 of this invention, and the example 2 of comparison (Table 1, two references).

[0042] Moreover, when the content (weight % to an electrolyte) of a heterocyclic compound and the relation of a cycle property were seen to the result in the cell of the examples 2-4 of this invention to which the loadings of a heterocyclic compound were changed, and the example 2 of comparison, the cycle property was the order of a 0.5% content cell >5% content cell >0.05% content cell >0% content cell sequentially from the good thing. This result shows that a cycle property better than the example cell of comparison (0% content) will be acquired if the content of a heterocyclic compound is 0.005% or more at least. Moreover, the relation between the content of a heterocyclic compound and the improvement effect of a cycle property is not linear, and it turns out that it has the parabola-relation are related of the maximal value. That is, even if there are comparatively (content) too many heterocyclic compounds added to a solid polymer electrolyte and it is too few, in order to raise a cycle property efficiently preferably, it is desirable to make the content of a heterocyclic compound into 0.005% - 5% of range.

[0043] In addition, it is thought that the difference of the cycle property between the example 1 of this invention, the example 2 of this invention, and the example 1 of comparison and the example 2 of comparison mainly results from the difference in a negative-electrode active material.

[0044]

[Effect of the Invention] As mentioned above, by the solid polymer electrolyte concerning this invention which makes essential element the heterocyclic compound which has a double bond, while a heterocyclic compound sticks to negative-electrode active materials, such as a lithium or carbonaceous material, and raises compatibility with a negative-electrode active material, it acts so that the reaction of an electrolyte and a negative-electrode active material

may be suppressed so that it may become clear. Consequently, the efficiency of electrode reaction increases and electrolytic deterioration of ion conductivity and the electric poor contact of an electrode / electrolyte interface are prevented also by the charge-and-discharge cycle. Therefore, according to this invention, the long solid-polymer-electrolyte cell of a cycle life can be offered by high power.

[Translation done.]